

特許庁

特許庁

特開2001-39733

(P2001-39733A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テ-コ-ト(参考)
C 0 3 C 8/02		C 0 3 C 8/02	
		8/04	
		8/16	
F 0 2 P 13/00	3 0 1	F 0 2 P 13/00	3 0 1 J
F 2 3 Q 3/00	6 1 5	F 2 3 Q 3/00	6 1 5 C

審査請求 特許請求の範囲 図 1 (全 6 頁) 権利主張の範囲

出願国番号 特開2001-114598(特開2001-114598)

(22)出願日 平成12年4月6日(2000.4.6)

(31)優先権主張番号 特願平11-143638

(32)優先日 平成11年5月24日(1999.5.24)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 100004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 鈴木 博文

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(72)発明者 森田 芳樹

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(72)発明者 中村 俊哉

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会

社デンソー内

(74)代理人 100079142

弁護士 高橋 祥泰

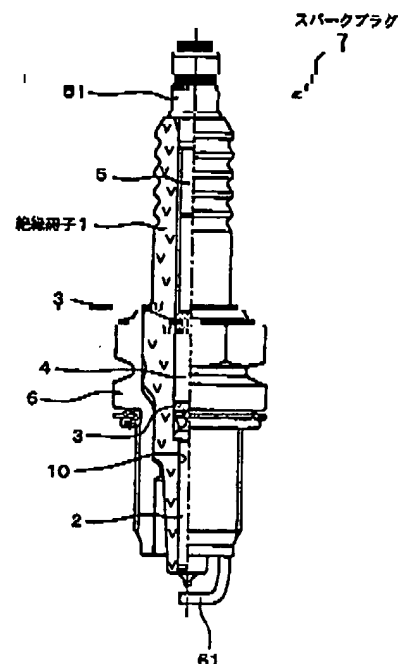
発明の概要

# (57)【要約】

【課題】 低温での焼付けが可能な無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグの製造方法を提供する。

【解決手段】 無鉛釉薬は、 $SiO_2$ と、15～35%の $B_2O_3$ と、0～10%の $Al_2O_3$ と、0～10%の $ZnO$ とを含有している。無鉛釉薬を絶縁碍子表面に塗布し焼付けてなるスパークプラグがある。

(図1)



(2)

特開2001-39733

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック材料をコーティングするための無鉛釉薬であって、該無鉛釉薬は、16～49%（重

10%のZnOとを含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項2】 請求項1において、上記無鉛釉薬は、さらに、CaO、BaO、及びMgOのグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項3】 請求項1または2において、上記無鉛釉薬は、BinOn、TrOn、TiOn、CoO、及びFeOのグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、及びK<sub>2</sub>Oのグループから選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、2～30%のBaOを含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、1～10%のZrO<sub>2</sub>を含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、さらに、1～25%のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有していることを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項において、上記無鉛釉薬は、SiO<sub>2</sub>:35～49%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20～35%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2～10%、ZnO:0～10%、BaO:2～20%、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:1～10%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1～15%、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OまたはK<sub>2</sub>Oのいずれか1種以上:0～10%の成分を含むことを特徴とする無鉛釉薬。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁碼子表面に塗布し焼付けてなることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁碼子の表面に塗布し、900℃以下の温度で焼付けすることを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項11】 請求項1～8のいずれか1項の無鉛釉薬を絶縁碼子の表面に塗布し、絶縁碼子の穴部内に部品を挿入し、これらを加熱して上記無鉛釉薬の焼付けと上記部品の封着とを同時に行うことを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【請求項12】 請求項11において、上記絶縁碼子の加熱温度は900℃以下であることを特徴とするスパークプラグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグ及びその製造方法に関する。

【背景技術】近年、自動車エンジンに用いられる絶縁碼子としては、スパークプラグの絶縁碼子がある。この釉薬は、絶縁碼子にコーティングし、絶縁碼子の穴部内へは部品を封着し同時に焼と付けられている。この絶縁碼子の穴部内への部品の封着条件については、ステムの酸化防止のため、900℃以下に抑えることが必要である。

【0003】近年、環境対策のため、鉛を含まない無鉛釉薬が用いられている。しかし、無鉛釉薬の焼付けを900℃以下の低温で行うことが困難である。したがって、絶縁碼子の穴部内への部品の封着と同時に焼付けができなくなる。

## 【0004】

【解決しようとする課題】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、低温での焼付けが可能な無鉛釉薬並びにこれを用いたスパークプラグ及びその製造方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、セラミック材料をコーティングするための無鉛釉薬であって、該無鉛釉薬は、16～49%のSiO<sub>2</sub>と、15～35%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0～10%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0～10%のZnOとを含有していることを特徴とする無鉛釉薬である。

【0006】本発明の無鉛釉薬は、上記組成からなるため、900℃以下の低温でも絶縁碼子に焼付けることができる。また、無鉛釉薬は、鉛を含まないため、環境保護に適している。また、本発明の無鉛釉薬は900℃以下の低温に焼付けることができるため、セラミック材料がスパークプラグの絶縁碼子である場合に、絶縁碼子の穴部内に挿着されるステムの酸化を防止できる。このため、コーティングした釉薬の焼付けと絶縁碼子の穴部内への部品の封着とを同時に行うことができる。

【0007】次に本発明の無鉛釉薬の組成について説明する。SiO<sub>2</sub>及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、主としてホウケイ酸ガラスの成分である。SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とは、SiO<sub>2</sub>が多い程、釉薬の融点が高くなる傾向にあり、SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は50～70%であることが好ましい。50%未満の場合には、釉薬の耐水性が低下しガラス成分が水に溶出し変質するおそれがあり、70%を超える場合には融点が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。

【0008】SiO<sub>2</sub>の含有量は、16～49%である。16%未満の場合には、釉薬の耐水性が低下するおそれがある。49%を超える場合には、釉薬の融点が高くなり、釉面の平滑性が低下するおそれがある。

【0009】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量は、15～35%であ

は、さらに、10%を超える場合には、焼付け時の粘性が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。また、 $Al_2O_3$ の含有量は、2%未満の場合には、ガラスの耐水性を向上させる効果が少なくおそれがある。

【0010】 $Al_2O_3$ は、微量添加によって釉薬の耐水性を向上させる効果を発揮し、ガラス成分が水に溶出し変質することを防止する。 $Al_2O_3$ の含有量は、0~10%である。10%を超える場合には、焼付け時の粘性が高くなり釉面の平滑性が低下するおそれがある。また、 $Al_2O_3$ の含有量は、2~10%であることが好ましい。2%未満の場合には、ガラスの耐水性を向上させる効果が少なくおそれがある。

【0011】 $ZnO$ は焼付け時の粘性を上昇させずにガラスを安定化させる。また、 $ZnO$ は釉薬の線膨張係数の増大を抑制する効果がある。 $ZnO$ の含有量は、0~10%である。10%を超える場合には、釉面の透明性が向上する。

【0012】請求項7の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 $BaO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ は、焼付け時の粘性を上昇させずにガラスを安定化させるからである。

【0013】請求項3の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 $Bi_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CeO$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ または $K_2O$ のいずれか1種以上を含有することが好ましい。

【0014】 $Bi_2O_3$ は、釉薬の融点を低くするが、多量に加入すると釉面の滑らかさがなくなってしまう。一方、 $ZrO_2$ は、ガラスを安定化させ、線膨張係数を低下させる効果があり、釉薬を施すことによりセラミック強度を上昇させる。その一方、 $ZrO_2$ を多量に添加すると白濁化する。 $TiO_2$ 、 $CeO$ 、及び $FeO$ は耐候性を向上させセラミック材料の変色を防止する効果があるが、多量に添加すると釉薬が着色する。

【0015】 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ は、アルカリ金属酸化物であり、釉薬の融点を下げる成分である。これらを成分とすることにより、釉面の平滑性が向上する。

【0016】請求項4の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、及び $K_2O$ のグループから選ばれる1種または2種以上を含有することが好ましい。 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ は、アルカリ金属酸化物であり、釉薬の融点を下げる成分である。これらを成分とすることにより、釉面の平滑性が向上する。

【0017】請求項5の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、2~30%の $BaO$ を含有していることが好ましい。 $BaO$ は焼付け時の粘性上昇を抑制する効果が強く、2%以上の添加により釉面が滑らかになる。2%未満の場合には釉薬の粘性が上昇するおそれがある。また、30%を超える場合には、線膨張係数が増大する

おそれがある。

【0018】請求項6の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、1~10%の $ZrO_2$ を含有していることが好ましい。 $ZrO_2$ は釉薬中のガラスを安定化させ、線膨張係数を低下させる効果がある。そのため、 $ZrO_2$ を含む釉薬をセラミック材料に施すことによりセラミック強度を上昇させることができる。一方、 $ZrO_2$ の含有量が1%未満の場合には、釉薬の線膨張係数が高くなるおそれがあり、10%を超える場合には釉薬が白濁化するおそれがある。

【0019】請求項7の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、1~25%の $Bi_2O_3$ を含有していることが好ましい。 $Bi_2O_3$ は、釉薬の融点を低下させる効果がある。 $Bi_2O_3$ の含有量が1%未満の場合には、釉薬の融点が高くなるおそれがある。25%を超え10%未満の場合には、釉薬の融点が低下するおそれがある。

【0020】請求項8の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 $BaO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $2\sim10\%$ 、 $ZnO$ 、 $0\sim10\%$ 、 $BaO$ 、 $2\sim25\%$ 、 $ZrO_2$ 、 $1\sim10\%$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $1\sim15\%$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ または $K_2O$ のいずれか1種以上、0~10%の成分を含むことが好ましい。

【0021】 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ は、アルカリ金属酸化物であり、釉薬の融点を下げる成分である。これらを成分とすることにより、釉面の平滑性が向上する。一方、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ を多量に添加すると釉薬の粘性が低下するおそれがある。35%を超える場合には、釉薬の耐水性が低下するおそれがある。

【0022】 $Al_2O_3$ が2%未満の場合には、 $Al_2O_3$ 添加による、釉薬の耐水性を向上させる効果が低下するおそれがある。10%を超える場合には、焼付け時の粘性が低下するおそれがある。また、 $Al_2O_3$ が10%を超える場合には、釉面の透明性が低下するおそれがある。

【0023】請求項9の発明のように、上記無鉛釉薬は、さらに、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ のいずれか1種以上を含有していることが好ましい。 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ は、アルカリ金属酸化物であり、釉薬の融点を下げる成分である。これらを成分とすることにより、釉面の平滑性が向上する。一方、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ を多量に添加すると釉薬の粘性が低下するおそれがある。35%を超える場合には、釉薬の耐水性が低下するおそれがある。

【0024】次に、請求項9の発明のように、上記無鉛釉薬を絶縁母子表面に塗布し焼付けてなることを特徴と

(4)

特開2001-39733

5

するスパークプラグがある。このスパークプラグは、絶縁端子表面に本発明による無鉛釉薬を焼付けしたものである。低温焼付けが可能で、釉薬の組成は、 $10^{-7}$ の線膨張係数、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の線膨張係数がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から $900^\circ\text{C}$ までの耐熱腐蝕性を確保できる。

【0025】また、無鉛釉薬は、ガラス系、シリコン、バントナイトなどの粘土分や有機バインダを微量添加して焼付けすることがある。この場合、焼き付け後の無鉛釉薬の組成は、焼き付け前の上記組成と同様であることが好ましい。

【0026】また、絶縁端子がアルミナからなる場合には、その線膨張係数に近い線膨張係数 $50 \sim 80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の釉薬を塗布し、 $900^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼付けすることを特徴とするスパークプラグの製造方法がある。この場合、釉薬の組成は、 $10^{-7}$ の線膨張係数、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の線膨張係数がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から $900^\circ\text{C}$ までの耐熱腐蝕性を確保できる。

【0027】また、請求項10の発明のように、上記無鉛釉薬を絶縁端子の表面に塗布し、 $900^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼付けすることを特徴とするスパークプラグの製造方法がある。この場合、釉薬の組成は、 $10^{-7}$ の線膨張係数、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の線膨張係数がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から $900^\circ\text{C}$ までの耐熱腐蝕性を確保できる。

【0028】また、請求項11の発明のように、上記無鉛釉薬を絶縁端子の表面に塗布し、絶縁端子の穴部に部品を挿入し、これらを加熱して上記無鉛釉薬の焼付けと上記部品の封着とを同時に行うことを特徴とするスパークプラグの製造方法がある。

【0029】本製造方法は、上記低温焼付けが可能な無鉛釉薬を用いる。この場合、釉薬の組成は、 $10^{-7}$ の線膨張係数、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の線膨張係数がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から $900^\circ\text{C}$ までの耐熱腐蝕性を確保できる。

【0030】また、請求項12の発明のように、上記絶縁端子の加熱温度は $900^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。これにより、容易かつ低コストでスパークプラグを得ることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態に係る無鉛釉薬及びこれを用いたスパークプラグについて、図1を用いて説明する。表1に示すごとく、無鉛釉薬の原料や所定の割合で配合し、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で焼付け、釉薬の組成は、 $10^{-7}$ の線膨張係数、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の線膨張係数がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から $900^\circ\text{C}$ までの耐熱腐蝕性を確保できる。

6

ークプラグについて、図1を用いて説明する。表1に示すごとく、無鉛釉薬の原料や所定の割合で配合し、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で焼付け、釉薬の組成は、 $10^{-7}$ の線膨張係数、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の線膨張係数がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から $900^\circ\text{C}$ までの耐熱腐蝕性を確保できる。

【0032】次いで、図1に示すごとく、絶縁端子1の穴部10に中心電極2を挿入し、封着ガラス3及びレジスタ4を挿入し、 $900^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼付け、釉薬の組成は、 $10^{-7}$ の線膨張係数、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の線膨張係数がよい。また、汚れの付着も少なく、常温から $900^\circ\text{C}$ までの耐熱腐蝕性を確保できる。

【0033】上記釉薬の組成及び線膨張係数、並びに得られたスパークプラグの絶縁端子表面の釉薬層の絶縁抵抗値は、 $100 \sim 1200 \text{ M}\Omega$ （ $500^\circ\text{C}$ ）であり、ステム5とハウジング6との絶縁抵抗値は、 $100 \sim 1200 \text{ M}\Omega$ （ $500^\circ\text{C}$ ）である。また、釉薬を施すことにより端子単体より強度が向上していた。さらに、点火コイルから高電圧を導くプラグキャップ（図示略）の積層性も良好であった。一方、試料C1～C3、C11、C12（比較品）は釉面が粗面であり、試料C1、C2は絶縁抵抗値が小さかった。C1、C2、C12は、端子曲げ強度が低かった。

【0034】同表より、試料4～10（本発明品）の原料からなる釉薬は、線膨張係数が $63.8 \sim 74.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、絶縁抵抗は $100 \sim 1200 \text{ M}\Omega$ （ $500^\circ\text{C}$ ）であり、ステム5とハウジング6との絶縁抵抗値は、 $100 \sim 1200 \text{ M}\Omega$ （ $500^\circ\text{C}$ ）である。

【0035】

【表1】

(5)

特開2001-39733

7

8

試料 No.	組成(重量%)										線膨張係数 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	絶縁抵抗 MQ (500°C)	釉面状況	釉子 曲げ強度
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
C1	53.5	17.0	1.0	2.2	1.9	-	10.9	-	13.5	-	-	70	X	X
C2	49.4	18.5	0.6	4.5	5.6	3.5	7.5	-	10.5	-	-	80	X	X
C3	49.4	18.5	0.6	2.2	1.2	2.5	7.5	16	10.5	-	-	800	X	O
4	43.0	21.5	-	4.7	1.2	1.6	6.7	11.0	3.3	-	-	300	O	O
5	43.0	21.5	-	2.7	1.2	3.6	6.7	11.0	3.3	-	-	1200	O	O
6	43.0	23.5	-	5.2	1.6	2.1	4.7	11.0	2.9	-	-	160	O	O
7	41.0	25.5	-	5.0	2.0	2.0	5.8	11.8	3.4	-	-	450	O	O
8	38.0	27.5	-	5.2	1.6	2.1	4.7	11.0	2.9	-	-	100	O	O
9	38.0	28.0	2.0	2.0	2.5	4.0	-	15	2.0	6.0	9.0	320	O	O
10	38.0	28.0	1.0	2.0	2.5	4.0	-	15	2.0	3.0	13.0	630	O	O
C11	38.0	28.0	2.0	2.0	3.0	4.0	-	15	2.0	11.0	3.0	520	X	O
C12	38.5	24.0	2.0	2.0	-	5.3	1.3	15	1.4	-	25.0	600	X	X

(表1)

【0036】以上より、無鉛釉薬は、16~49%のSiO<sub>2</sub>と15~35%のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0~10%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、0~10%のZnOとを含有していることにより、0.001mm以下の低温度での焼付けが可能で、絶縁抵抗も高い釉薬層を形成できることがわかる。また、上記無鉛釉薬が、SiO<sub>2</sub>:35~49%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:20~35%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2~10%、ZnO:0~10%、BaO:2~25%、ZrO<sub>2</sub>:1~10%、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1~15%、Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>OまたはK<sub>2</sub>Oのいずれか1種以上:0~10%の成分を含むことにより、さらに良好な測定結果が得られることがわかる。なお、本発明は、上記実施形態に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1のスパークプラグの断面図。

【符号の説明】

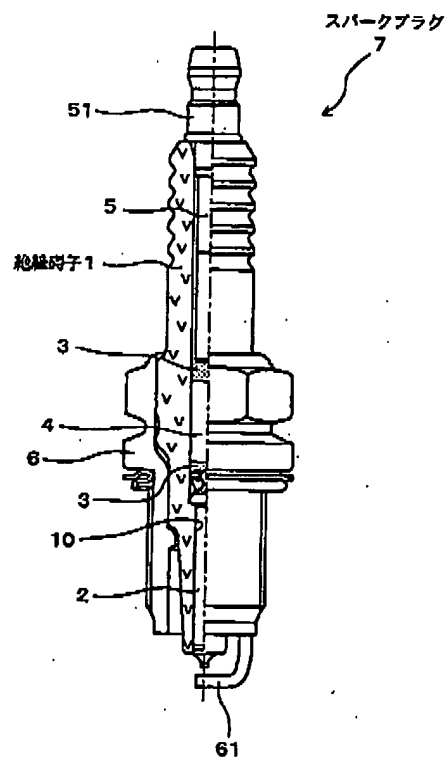
- 1... 絶縁磚,
- 10... 穴部,
- 2... 中心電極,
- 3... 封着ガラス,
- 4... レジスタ,
- 5... ステム,
- 6... ハウジング,
- 7... スパークプラグ,

(6)

特開2001-39733

【図1】

(図1)



フロントページの続き

(51) Int Cl<sup>7</sup>

■ ■ ■ ■	■ ■ ■
1101T	12/22
	21/22

特許庁

■ ■ ■

F I

1101T	10/22
	21/22

P 70 1 (2001)